

71W99-18, 22, 23, 24
us

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-140352

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C23C 16/18
C01G 3/00
C23C 16/52
H01L 21/285
H01L 21/285
H01L 21/60

(21)Application number : 09-206237

(71)Applicant : SHARP CORP
SHARP MICRO ELECTRON TECHNOL INC

(22)Date of filing : 31.07.1997

(72)Inventor : NGUYEN TUE
SENZAKI YOSHIHIDE
KOBAYASHI MASATO
CHARNESKI LAWRENCE J
HSU SHENG TENG

(30)Priority

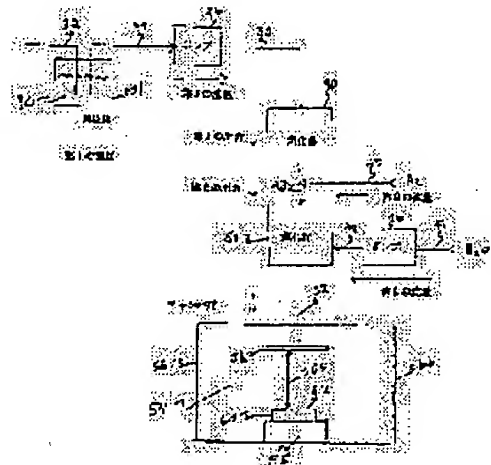
Priority number : 96 745562 Priority date : 08.11.1996 Priority country : US

(54) COPPER PRECURSOR MIXTURE AND FORMATION OF CVD COPPER AS WELL AS ADHERENT COPPER CONDUCTOR INTERFACE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming CVD copper on the surface of integrated circuit by improving the vapor deposition rate of Cu without impairing the resistivity of the Cu deposited by evaporation.

SOLUTION: This method for forming the CVD copper consists in forming the CVD copper on the selected surface 63 of the integrated circuit (IC) 60 existing in an environment chamber 54. In such a case, the method includes (a) a stage for exposing a surface 62 to receive the Cu to a volatile Cu (hfac) TMVS (copper hexafluoroacetyl acetone trimethyl vinyl silane) precursor, (b) simultaneously, exposing the surface 62 received the Cu to the steam introduced into the chamber 54 by the pressure in a range of about 0.3 to 3% of the chamber pressure and (c) a stage for depositing the Cu by evaporation on the surface 62 received the Cu according to the state (b).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140352

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 2 3 C 16/18		C 2 3 C 16/18
C 0 1 G 3/00		C 0 1 G 3/00
C 2 3 C 16/52		C 2 3 C 16/52
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285
	3 0 1	C 3 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

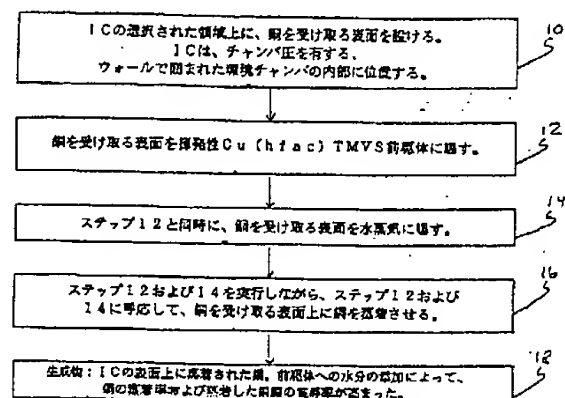
(21) 出願番号	特願平9-206237	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月31日	(71) 出願人	592208286 シャープ・マイクロエレクトロニクス・テクノロジー・インコーポレイテッド アメリカ合衆国、ワシントン・98607、カマス、エヌ・ダブリュー、パシフィック・リム・プールバード・5700
(31) 優先権主張番号	08/745, 562	(74) 代理人	弁理士 山本 秀策
(32) 優先日	1996年11月8日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 銅前駆体混合物、およびそれを用いるCVD銅の形成方法、並びに被着性銅導体インターフェース

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 蒸着されたCuの抵抗率を損ねることなく、Cuの蒸着率が改善される、集積回路の表面にCVD銅を形成する方法を提供する。

【解決手段】 CVD銅を形成する方法は、環境チャンバ54内部に位置する集積回路(IC)60の選択された表面62上に、CVD銅を形成する方法であって、
a) 該Cuを受け取る表面62を、該チャンバ54に導入され、該チャンバ圧に寄与する揮発性Cu(hfac)TMVS(銅へキサフルオロアセチルアセトネートトリメチルビニルシラン)前駆体に曝す工程と、b) 同時に、該Cuを受け取る表面62を、該チャンバ圧の概して0.3~3%の範囲の圧力で該チャンバ54に導入された水蒸気に曝す工程と、c) 該工程a) および該工程b) に応じて該Cuを受け取る表面62上にCuを蒸着させる工程と、を包含している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 チャンバ圧を有する、ウォールで囲まれた環境チャンバ内部に位置する集積回路（IC）の選択された領域上の、銅（Cu）を受け取る表面を含む該集積回路の選択された表面上に、CVD銅（Cu）を形成する方法であって、

a) 該Cuを受け取る表面を、該チャンバに導入され、該チャンバ圧に寄与する揮発性Cu（hfac）TMVS（銅ヘキサフルオロアセチルアセトネートトリメチルビニルシラン）前駆体に曝す工程と、

b) 該工程a)と同時に、該Cuを受け取る表面を、該チャンバ圧の概して0.3～3%の範囲の圧力で該チャンバに導入された水蒸気に曝す工程と、

c) 該工程a)および該工程b)を継続して行いながら、該工程a)および該工程b)に応じて該Cuを受け取る表面上にCuを蒸着させる工程と、を包含しており、該工程b)で示された量の水分を該前駆体に添加することにより、Cuの蒸着レートおよび蒸着したCuの電導性を高める、CVD銅を形成する方法。

【請求項2】 前記Cu（hfac）TMVS前駆体は、該前駆体の安定性および貯蔵寿命を高めるために、重量比で約5%未満のTMVSをさらに含むCu（hfac）TMVS前駆体混合物である、請求項1に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項3】 前記工程c)において銅を蒸着させる前記Cuを受け取る表面は、概して160～250℃の範囲にある温度を有する、請求項1に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項4】 前記チャンバの前記ウォールは、概して40～80℃の範囲にある温度を有する、請求項1に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項5】 前記工程a)において前記前駆体は気化され、該前駆体が気化される温度は、概して40～80℃の範囲にある、請求項1に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項6】 前記工程b)において水分は気化され、該水分が気化される温度は、概して40～80℃の範囲にある、請求項1に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項7】 前記工程c)においてCuが蒸着される前記Cuを受け取る表面は、導電性であり、Cu、Ti、W、Al、TiN、TiON、TiSiN、TaN、TiW、TiWN、Mo、WN、TaSiN、およびWSiNを含む群から選択された材料によって形成されている、請求項1に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項8】 前記工程c)においてCuが蒸着される前記Cuを受け取る表面は、非導電性であり、BN、Si₃N₄、SiBN、TEOS 酸化物、SiN、フッ化酸化ケイ素、酸化ケイ素、およびポリマーを含む群から選択された材料によって形成されている、請求項1に記載のCVD銅を形

成する方法。

【請求項9】 前記チャンバ圧は、概して500～2000mTの範囲にある、請求項1に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項10】 集積回路（IC）の選択された表面に銅（Cu）を蒸着するための銅前駆体混合物であって、前駆体蒸気圧を有する揮発性Cu（hfac）TMVS前駆体と、

水蒸気圧を有する水蒸気と、を包含しており、該水蒸気は、該水蒸気圧が該前駆体蒸気圧の概して0.5～5%の範囲にあるように、該揮発性Cu（hfac）TMVS前駆体と混合され、それにより該Cu（hfac）TMVS前駆体への該水蒸気の添加が、Cuの蒸着レートおよび蒸着したCuの電導性を高める、銅前駆体混合物。

【請求項11】 前記Cu（hfac）TMVS前駆体は、該Cu（hfac）TMVS前駆体の温度安定性および貯蔵寿命を高めるために、重量比で約5%未満のTMVSをさらに含むCu（hfac）TMVS前駆体混合物である、請求項10に記載の銅前駆体混合物。

【請求項12】 前記Cu（hfac）TMVS前駆体は、該Cu（hfac）TMVS前駆体の蒸着レートを高めるために、重量比で約0.4%未満のHhfacをさらに含むCu（hfac）TMVS前駆体混合物である、請求項10に記載の銅前駆体混合物。

【請求項13】 集積回路（IC）の選択された領域の表面における、銅（Cu）を受け取る表面に、CVD銅を形成する方法であって、該ICは、チャンバウォールで囲まれ、チャンバ圧を有する環境チャンバ内部のウエハチャック上に設けられており、該チャンバは、液体を気化してガスにするための前駆体気化器および水分気化器と、該ウエハチャック上に設けられた該ICにガスを導入するためのシャワーヘッドとを備えており、

a) 第1の温度と第1の流量とを有する液状Cu（hfac）TMVSのCu前駆体を、該気化器に流し込む工程と、

b) 該工程a)における液状のCu前駆体を該前駆体気化器内で第2の温度で気化することによって、揮発性Cu前駆体を、該チャンバ圧に寄与する第1の圧力で供給する工程と、

c) 第2の流量で不活性ガスを流し込み、該不活性ガスを該揮発性Cu前駆体に導入する工程であって、該揮発性Cu前駆体の圧力と該不活性ガスの圧力との合計であり、実質的に該チャンバ圧と等しい第2の圧力が供給され、それにより該不活性ガスがキャリアとして作用して、該チャンバへの該揮発性Cu前駆体の流入を補助する、

d) 水分気化器に、第3の流量で液状の水分を流し込む工程と、

e) 該工程d)における該水分気化器内の水分を第3の

温度で気化することによって、水蒸気を、該チャンバ圧に寄与する第3の圧力で該チャンバに供給する工程と、
f) 該第3の圧力が、概して該チャンバ圧の0.3~3%となるように調整する工程と、

g) 該Cuを受け取る表面が第4の温度を有するように、該Cuを受け取る表面が設けられた該チャックを加熱する工程と、

h) 第5の温度を有するように、該チャンバウォールを加熱する工程と、

i) 該工程a) から該工程h) を継続しながら、該工程a) から該工程h) に応じて、Cuを該Cuを受け取る表面に蒸着させる工程と、を包含しており、

該Cu前駆体への水分の添加によって、該Cuの蒸着レートおよび蒸着したCuの導電性を高める、CVD銅を形成する方法。

【請求項14】 前記工程a) における前記Cu(hfac)TMVS前駆体は、該前駆体の安定性および貯蔵寿命を改善するために、重量比で約5%未満のTMVSをさらに含むCu(hfac)TMVS前駆体混合物である、請求項13に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項15】 前記第1の流量は、概して0.8~20sccmの範囲にある、請求項13に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項16】 前記第1の圧力は、概して250~1600mTの範囲にある、請求項15に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項17】 前記第2の流量は、概して50~200sccmの範囲にある、請求項16に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項18】 前記第2の圧力は、概して500~2000mTの範囲にある、請求項17に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項19】 前記第3の流量は、概して1~10sccmの範囲にある、請求項18に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項20】 前記第3の圧力は、概して2.5~60mTの範囲にある、請求項19に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項21】 前記第1の温度は、概して15~40℃の範囲にある、請求項20に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項22】 前記第2、第3、および第5の温度は、概して40~80℃の範囲にある、請求項21に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項23】 前記第4の温度は、概して160~250℃の範囲にある、請求項22に記載のCVD銅を形成する方法。

【請求項24】 前記シャワーヘッドと、前記ウエハチャック上に設けられた前記ICの表面との間隔は、概して10~20mmの範囲にある、請求項23に記載のC

VD銅を形成する方法。

【請求項25】 集積回路上の選択された領域におけるCuを受け取る表面と、該Cuを受け取る表面を覆うCu層と、を備えた該集積回路上の被着性銅導体インターフェースであって、

該Cu層は、チャンバ内で、該Cuを受け取る表面を、揮発性Cu(hfac)TMVS前駆体と水蒸気とを含む銅前駆体混合物に曝すことによって、該Cuを受け取る表面に蒸着され、該水蒸気は、該Cu(hfac)TMVS前駆体の蒸気圧の約0.5~5%の範囲の気圧を有し、

該Cu(hfac)TMVS前駆体に一定量の水分を添加することによって、該Cuを受け取る表面への該Cu層の蒸着レートおよび該Cu層の導電性が向上する、被着性銅導体インターフェース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、集積回路プロセスおよび製造方法に関し、特に銅前駆体混合物、及びそれを用いて集積回路の選択された表面にCVD銅を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】小型且つ安価、およびパワフルな電気製品に対する要望により、より小型の幾何学的な配列の集積回路(IC)およびより大型の基板が必要となっている。このことはまた、より高密度でIC基板に回路をパッケージングすることに対する要望を生み出している。

【0003】小型のIC回路に対する要望により、部品と誘電体層との間の相互接続部を可能な限り小さくすることが必要となっている。そのため、接続用ビアホールおよび接続線の幅を減少させる研究が続けられている。相互接続部の導電性は、接続の表面領域が減少するのに伴って減少し、且つその結果によって生ずる接続抵抗の増加は、ICの設計において障害となっている。高い抵抗率を有する導体は、高いインピーダンスおよび大きな伝播遅延を有する導電経路を作り出す。これらの問題点は、ICにおいて、信頼性の低いシグナルタイミングおよび電圧レベル、並びに長いシグナル遅延を部品間に生じさせる。伝播不連続性は、交差する接続不良な導電面、もしくは大きく異なるインピーダンス特性を有する導体どうしを接続することによって生じる。

【0004】低い抵抗率および活発なプロセス環境に耐えうる相互接続およびビアホールが必要とされている。アルミニウム金属およびタングステン金属は、集積回路製造の際に電気的活性領域間に相互接続部、もしくはビアホールを形成するのに、しばしば使用される。これらの金属は、特別な処理を必要とする銅と異なり、製造環境において使いやすいため一般的である。

【0005】電気回路内の接続線およびビアホールのサイズを減少させようという努力において、アルミニウム

に代えて銅(Cu)を用いることは当然の選択である。銅の導電性はアルミニウムの約2倍であり、且つタンゲステンの3倍を超える。従って、アルミニウム線のほぼ半分の直径をもつ銅線を介して同一量の電流を流すことができる。

【0006】また、銅のエレクトロマイグレーション特性は、アルミニウムよりも遥かに優れている。アルミニウムは、銅に比べて約10倍以上に、エレクトロマイグレーションによる劣化および破損による影響を受けやすい。このため、アルミニウム線よりもはるかに小さい断面積を有する銅線でも、電気的特性をより良く維持することが出来る。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、IC加工において銅を用いることには問題点がある。銅はIC加工に用いられる多くの材料を汚染するため、銅がマイグレートしないように、注意が必要である。半導体領域にマイグレートした銅元素は、対応するトランジスタの導電特性を劇的に変化させ得る。銅を用いる際のもう一つの問題点は、IC表面に銅を蒸着させるために、もしくは除去するために、比較的高温が必要とされることである。このような高温は、対応するIC構造およびフォトリソマスクにダメージを与えうる。

【0008】選択されたICの配列が細い場合、基板上に、もしくはビアホールに銅を蒸着する方法として、アルミニウムの蒸着のための従来の工程を用いることは、困難である。ICの層間誘電体の接続線および相互接続部として、アルミニウムの代わりに銅を用いるための、新しい蒸着工程が開発されている。小さな直径のビアホールを充填するために、アルミニウムであれ銅であれ金属をスパッタリングすることは、ギャップ充填特性が低いため、実用的でない。銅を蒸着するために、最初に物理蒸着(PVD)が開発され、次に化学蒸着(CVD)がこの業界で開発された。

【0009】PVD技法を用いた場合、IC表面は銅の蒸気に曝され、銅はIC表面上に凝結される。この技法は表面に対して選択的ではない。金属表面に銅を蒸着する際、互いに隣接する非導電性表面は、マスクされるか、もしくは後の工程でエッチングによって洗浄されなければならない。前述したように、フォトリソマスクおよび隣接するIC構造は、銅を加工する際の高温によって潜在的にダメージを受ける。

【0010】CVD技法は、いずれの表面に銅を蒸着するかに関してより選択性が高く、PVDより改良されている。その理由として、CVD技法によると、銅の蒸着は、金属表面に対する銅の蒸着を引き起こすための、金属表面と気化状態の銅との間の化学反応に依存するからである。

【0011】典型的なCVD工程において、銅の揮発性を高めるために、銅をリガンドもしくは有機化合物と結

合させる。それにより、銅は、ガスの状態に気化された化合物中の元素となる。拡散バリア材料などによる集積回路の選択された表面は、高温化した環境内で、銅ガスもしくは前駆体に曝される。銅ガス化合物が分解すると、選択された表面上に、銅が残る。銅ガス化合物の幾つかに対して、CVD工程が、使用できる。銅ガス化合物の構造は、少なくとも部分的に、銅の、選択された表面上に蒸着する能力に影響を与えることは一般的に知られている。

【0012】 $\text{Cu}^2(\text{hfac})_2$ 前駆体すなわち銅(II)ヘキサフルオロアセチルアセトネート前駆体は、以前から、CVDによって銅をIC基板およびIC表面に蒸着させるために用いられてきた。しかし、これらの Cu^2 前駆体は、蒸着された銅中に汚染物質を残すことで知られている。そして、前駆体を銅に分解するために比較的高い温度が必要とされることでも知られている。

【0013】現在、 $\text{Cu}^1(\text{hfac})$ 化合物を用いることによって、銅を蒸着するのに、成功した例が報告されている。Normanらは、米国特許第5,322,712号において、本願の基礎米国出願明細書が書かれた時点での標準である $\text{Cu}(\text{hfac})\text{TMVS}$ 、銅ヘキサフルオロアセチルアセトネートトリメチルビニルシラン前駆体を開示している。TMVSは、VTMSすなわちビニルトリメチルシランとしても知られている。この前駆体は、約200℃という比較的低い温度で用いることができるため有用である。それに加えて、この方法で蒸着された銅のフィルム抵抗率は非常に良好であり、物理的限界である $1.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ に近い。しかし、この前駆体と共に蒸着された銅と、銅が蒸着された表面との間の接着性は必ずしも良くない。また、前駆体は、特に安定しているというわけではなく、冷却されない場合の貯蔵寿命は比較的短い。

【0014】接着性、温度安定性、およびIC表面に対する蒸着率(蒸着レート)を改善するために、様々な成分が $\text{Cu}(\text{hfac})\text{TMVS}$ に加えられてきた。Gelatosaら、"Chemical vapor deposition of copper from Cu^1 precursors in the presence of water vapor", Appl. Phys. Lett., 63(20), pp.2842 - 2844, 1993年11月15日において、著者らは、 $\text{Cu}(\text{hfac})\text{TMVS}$ に水蒸気を加える方法を開示している。水蒸気の添加は、銅の蒸着レートを改善したが、蒸着した銅の抵抗率を著しく低下させた。

【0015】Hochbergら、"Chemical Additives For Improved Copper CVD Processing Using (HFAC)CU(TMVS)", Advanced Metallization for ULSI Applications in 1994, pp.79 - 86, (1994年)において、著者らは、ヘキサフルオロアセトン二水化物($\text{Hhfac}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)という状態での $\text{Cu}(\text{hfac})\text{TMVS}$ 前駆体に、水分を添加する方法を開示している。前駆体の安定性は蒸着レートと同様に改善されるが、蒸着した銅の導電性は

改善されない。それに加えて、形成された銅膜は、きめが粗い。

【0016】Jainらは、"Chemical Vapor Deposition of Copper from (hfac)CuL (L=VTMS and 2-Butyne) in the Presence of Water, Methanol and Dimethyl Ether", Chem. Mater., 8, pp.1119 - 1127, (1996年)において、Cu(hfac)TMVSに水蒸気を添加する方法を開示している。ここでも銅前駆体の蒸着レートは改善されるが、蒸着した銅の抵抗率は十分でない。

【0017】本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、(1) 広い温度範囲での高い安定性及び長い貯蔵寿命を持ったCu(hfac)TMVS前駆体混合物を提供する。(2) ICの銅を受け取る表面に前駆体を供給するとき、銅の蒸着レートの高いCu(hfac)TMVS前駆体混合物の生成方法を提供する。(3) 蒸着された銅の抵抗率を高めることなく、水分の添加がCu(hfac)TMVS前駆体を用いる銅の蒸着レートを高めるという特性を利用し、銅膜の抵抗率、および蒸着した銅と銅が蒸着された表面との間の抵抗を劣化することなく、ICの表面にCVD銅を形成する方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明のCVD銅を形成する方法は、チャンバ圧を有する、ウォールで囲まれた環境チャンバ内部に位置する集積回路(IC)の選択された領域上の、銅(Cu)を受け取る表面を含む該集積回路の選択された表面上に、CVD銅(Cu)を形成する方法であって、a) 該Cuを受け取る表面を、該チャンバに導入され、該チャンバ圧に寄与する揮発性Cu(hfac)TMVS(銅ヘキサフルオロアセチルアセトネートトリメチルビニルシラン)前駆体に曝す工程と、b) 該工程a)と同時に、該Cuを受け取る表面を、該チャンバ圧の概して0.3~3%の範囲の圧力で該チャンバに導入された水蒸気に曝す工程と、c) 該工程a)および該工程b)を継続して行いながら、該工程a)および該工程b)に応じて該Cuを受け取る表面上にCuを蒸着させる工程と、を包含しており、該工程b)で示された量の水分を該前駆体に添加することにより、Cuの蒸着レートおよび蒸着したCuの電導性を高める。これにより、上記目的が達成される。

【0019】本発明の一実施形態において、前記Cu(hfac)TMVS前駆体は、該前駆体の安定性および貯蔵寿命を高めるために、重量比で約5%未満のTMVSをさらに含むCu(hfac)TMVS前駆体混合物である。

【0020】本発明の一実施形態において、前記工程c)において銅を蒸着させる前記Cuを受け取る表面は、概して160~250℃の範囲にある温度を有する。

【0021】本発明の一実施形態において、前記チャン

バの前記ウォールは、概して40~80℃の範囲にある温度を有する。

【0022】本発明の一実施形態において、前記工程a)において前記前駆体は気化され、該前駆体が気される温度は、概して40~80℃の範囲にある。

【0023】本発明の一実施形態において、前記工程b)において水分は気化され、該水分が気化される温度は、概して40~80℃の範囲にある。

【0024】本発明の一実施形態において、前記工程c)においてCuが蒸着される前記Cuを受け取る表面は、導電性であり、Cu、Ti、W、Al、TiN、TiON、TiSiN、TaN、TiW、TiWN、Mo、WN、TaSiN、およびWSiNを含む群から選択された材料によって形成されている。

【0025】本発明の一実施形態において、前記工程c)においてCuが蒸着される前記Cuを受け取る表面は、非導電性であり、BN、Si₃N₄、SiBN、TEOS 酸化物、SiN、フッ化酸化ケイ素、酸化ケイ素、およびポリマーを含む群から選択された材料によって形成されている。

【0026】本発明の一実施形態において、前記チャンバ圧は、概して500~2000mTの範囲にある。

【0027】本発明の銅前駆体混合物は、集積回路(IC)の選択された表面に銅(Cu)を蒸着するための揮発性銅前駆体混合物であって、前駆体蒸気圧を有する揮発性Cu(hfac)TMVS前駆体と、水蒸気圧を有する水蒸気と、を包含しており、該水蒸気は、該水蒸気圧が該前駆体蒸気圧の概して0.5~5%の範囲にあるように、該揮発性Cu(hfac)TMVS前駆体と混合され、それにより該Cu(hfac)TMVS前駆体への該水蒸気の添加が、Cuの蒸着レートおよび蒸着したCuの電導性を高める、これにより上記目的が達成される。

【0028】本発明の一実施形態において、前記Cu(hfac)TMVS前駆体は、該Cu(hfac)TMVS前駆体の温度安定性および貯蔵寿命を高めるために、重量比で約5%未満のTMVSをさらに含む。

【0029】本発明の一実施形態において、前記Cu(hfac)TMVS前駆体は、該Cu(hfac)TMVS前駆体の蒸着レートを高めるために、重量比で約0.4%未満のhfacをさらに含む。

【0030】本発明の他のCVD銅を形成する方法は、集積回路(IC)の選択された領域の表面における、銅(Cu)を受け取る表面に、CVD銅を形成する方法であって、該ICは、チャンバウォールで囲まれ、チャンバ圧を有する環境チャンバ内部のウエハチャック上に設けられており、該チャンバは、液体を気化してガスにするための前駆体気化器および水分気化器と、該ウエハチャック上に設けられた該ICにガスを導入するためのシャワーヘッドとを備えており、a) 第1の温度と第1の流量とを有する液状Cu(hfac)TMVSのCu前駆体を、該気化器に流し込む工程と、b) 該工程a)に

における液状のCu前駆体を該前駆体気化器内で第2の温度で気化することによって、揮発性Cu前駆体を、該チャンバ圧に寄与する第1の圧力で供給する工程と、c) 第2の流量で不活性ガスを流し込み、該不活性ガスを該揮発性Cu前駆体に導入する工程であって、該揮発性Cu前駆体の圧力と該不活性ガスの圧力との合計であり、実質的に該チャンバ圧と等しい第2の圧力が供給され、それにより該不活性ガスがキャリアとして作用して、該チャンバへの該揮発性Cu前駆体の流入を補助する、d) 水分気化器に、第3の流量で液状の水分を流し込む工程と、e) 該工程d)における該水分気化器内の水分を第3の温度で気化することによって、水蒸気を、該チャンバ圧に寄与する第3の圧力で該チャンバに供給する工程と、f) 該第3の圧力が、概して該チャンバ圧の0.3~3%となるように調整する工程と、g) 該Cuを受け取る表面が第4の温度を有するように、該Cuを受け取る表面が設けられた該チャックを加熱する工程と、h) 第5の温度を有するように、該チャンバウォールを加熱する工程と、i) 該工程a)から該工程h)を継続しながら、該工程a)から該工程h)に応じて、Cuを該Cuを受け取る表面に蒸着させる工程と、を包含しており、該Cu前駆体への水分の添加によって、該Cuの蒸着レートおよび蒸着したCuの導電性を高める。これにより、上記目的が達成される。

【0031】本発明の一実施形態において、前記工程a)における前記Cu(hfac)TMVS前駆体は、該前駆体の安定性および貯蔵寿命を改善するために、重量比で約5%未満のTMVSをさらに含むCu(hfac)TMVS前駆体混合物である。

【0032】本発明の一実施形態において、前記第1の流量は、概して0.8~20sccmの範囲にある。

【0033】本発明の一実施形態において、前記第1の圧力は、概して250~1600mTの範囲にある。

【0034】本発明の一実施形態において、前記第2の流量は、概して50~2000sccmの範囲にある。

【0035】本発明の一実施形態において、前記第2の圧力は、概して500~2000mTの範囲にある。

【0036】本発明の一実施形態において、前記第3の流量は、概して1~10sccmの範囲にある。

【0037】本発明の一実施形態において、前記第3の圧力は、概して2.5~60mTの範囲にある。

【0038】本発明の一実施形態において、前記第1の温度は、概して15~40℃の範囲にある。

【0039】本発明の一実施形態において、前記第2、第3、および第5の温度は、概して40~80℃の範囲にある。

【0040】本発明の一実施形態において、前記第4の温度は、概して160~250℃の範囲にある。

【0041】本発明の一実施形態において、前記シャワーヘッドと、前記ウエハチャック上に設けられた前記I

Cの表面との間隔は、概して10~20mmの範囲にある。

【0042】本発明の被着性銅導体インターフェースは、集積回路上の選択された領域におけるCuを受け取る表面と、該Cuを受け取る表面を覆うCu層と、を備えた該集積回路上の被着性銅導体インターフェースであって、該Cu層は、チャンバ内で、該Cuを受け取る表面を、揮発性Cu(hfac)TMVS前駆体と水蒸気とを含む銅前駆体混合物に曝すことによって、該Cuを受け取る表面に蒸着され、該水蒸気は、該Cu(hfac)TMVS前駆体の蒸気圧の約0.5~5%の範囲の気圧を有し、該Cu(hfac)TMVS前駆体に一定量の水分を添加することによって、該Cuを受け取る表面への該Cu層の蒸着レートおよび該Cu層の導電性が向上する。これにより、上記目的が達成される。

【0043】

【発明の実施の形態】図1は、集積回路(IC)の選択された表面に、化学蒸着(CVD)によって、銅(CVD銅)を形成する方法の工程を示すフロー図である。

【0044】まず、ステップ10で、ICの選択された領域上に銅を受け取る表面を設ける。ICは、チャンバ圧を有する、ウォールで囲まれた環境チャンバの内部に位置する。ステップ12で、選択された銅を受け取る表面のそれぞれを、チャンバに導入され且つチャンバ圧に寄与する揮発性(volatile)Cu(hfac)TMVS前駆体に曝す。ステップ12と同時に、ステップ14で、選択された各銅を受け取る表面を、概して0.3~3%の範囲のチャンバ圧で、チャンバ内に導入された水蒸気に曝す。ステップ12および14を実行しながら、ステップ16で、ステップ12および14に呼応して、それぞれの銅を受け取る表面上に銅を蒸着させる。

【0045】ステップ18は生成物である蒸着した銅を提供する。この生成物の銅は、ステップ14で述べた量の水分を前駆体に添加することにより、IC表面上に蒸着されたものである。水分の添加によって、銅の蒸着レートおよび蒸着した銅の電導率が高まった。

【0046】銅前駆体の特定の性質を改善するために、Cu(hfac)TMVSに添加物を含有させることは新しいことではない。水、水蒸気、もしくはHhfac二水化物の添加も新しいことではない。上記「従来の技術」で述べた3つの論文において、水分はCu(hfac)TMVS前駆体の蒸着レート(蒸着レート)、接着性、および安定性を高めるための手段として用いられている。しかし、これら3つのケースの全てにおいて、前駆体中に水分を添加することによって、蒸着された銅の抵抗率は増大している。

【0047】本発明の方法は、銅前駆体に対して、著しく低い割合の水蒸気を用いるという点で、上記従来技術と異なる。本発明は、より少量の水蒸気を用いることにより、銅の物理的限界である $1.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ に近い抵抗率

を実現することができる。

【0048】図2(a)は、IC表面上に蒸着した銅の抵抗率と水蒸気圧との間の関係を示す。縦軸は抵抗率を示し、横軸はチャンバ圧に対する水蒸気分圧を示す。水蒸気分圧は、総チャンバ圧に対する水蒸気圧の比率であり、パーセンテージで表される。測定の間、チャンバ圧は、常に500ミリTorr(mT)に保たれている。

【0049】蒸着した銅の抵抗率が約 $2.1 \sim 1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の間で変化するのに対して、水蒸気分圧は、 $0 \sim 12\%$ の間で変化する。水蒸気分圧が約 0.5% の時、抵抗率は、 $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ という最小抵抗率となることに留意されたい。チャンバ圧が500mTであることから、 0.5% の水蒸気分圧は、実際には 2.5mT ($0.005 \times 500 = 2.5$)となる。

【0050】Cu(hfac)TMVS前駆体に水分を添加して得られた銅の抵抗率の測定について、従来技術は、低いレベルの水蒸気分圧の場合における銅の低い抵抗率を正確に示していないか、もしくは低いレベルの水蒸気分圧の場合における抵抗率の測定をしていない。

【0051】図2(b)は、銅の蒸着率と水蒸気分圧との間の関係を示す。縦軸は、蒸着率を、1分あたりの \AA (厚さ)で示している。横軸は、チャンバ圧に対する水蒸気分圧の比率をパーセンテージで示している。ここでもチャンバ圧は、常に500mTに保たれている。

【0052】このグラフにおいて、水蒸気分圧が 0% のとき、純粋なCu(hfac)TMVSは、約 $200 \text{\AA}/\text{min}$ という比較的低い蒸着率を示している。水蒸気分圧が大きいき蒸着率が最大であることが見て取れる。従来技術は、銅の蒸着率を増大させる手段を探索する際、より低い水蒸気分圧の領域を十分に調査しなかった。本願明細書は、水蒸気分圧が約 $0.3 \sim 3\%$ との間にあるとき、蒸着率は約 $1200 \sim 1500 \text{\AA}/\text{min}$ まで変化することを開示している。この蒸着率は、より高い水蒸気分圧において得られる蒸着率ほど良好ではないが、その僅かに低い蒸着率は、図2(a)で示される導電性の改善という利点によって相殺される。

【0053】水分のほかに他の添加物を、気化Cu(hfac)TMVSと水蒸気との混合物に混合した場合も、低い抵抗率を得られるという同じ利点が保たれる。例えば、TMVSをさらに添加することにより、Cu(hfac)TMVSと水分との混合物の安定性は高まる。その場合、Cu(hfac)TMVS前駆体は、前駆体の安定性および貯蔵寿命を高めるために、重量比で約 5% 未満のTMVSをさらに含む、Cu(hfac)TMVS前駆体混合物である。あるいは、Hhfacを前駆体混合物の蒸着率を高めるために添加してもよい。その場合、Cu(hfac)TMVS前駆体は、重量比で約 0.4% 未満のHhfacをさらに含むCu(hfac)TMVS前駆体混合物である。上述した添加量を

有するHhfacおよびTMVSは、向上した蒸着率および向上した温度安定性を有する前駆体混合物を生成するために、Cu(hfac)TMVS前駆体に加えられた添加物である。

【0054】銅は一般的には伝導面に蒸着されるが、Cu(hfac)TMVS前駆体混合物が供給される銅を受け取る表面は、導電性の場合と非導電性の場合がある。ステップ16で銅が蒸着された銅を受け取る表面が導電性であるとき、それはCu、Ti、W、Al、TiN、TiON、TiSiN、Ta₂N、TiW、TiWN、Mo、WN、TaSiN および WSiN を含む群から選択される。ステップ16で銅が蒸着される銅を受け取る表面が非導電性であるとき、それはBN、Si₃N₄、SiBN、TEOS 酸化物、SiN、フッ化酸化ケイ素、酸化ケイ素、およびポリマーを含む群から選択される。

【0055】図3は、ICの選択された表面に銅を蒸着するための、完全な揮発性銅前駆体混合物を形成する方法における工程を示す。

【0056】プロセスは、Cu(hfac)TMVS前駆体が、液体30としての純粋な状態で始まる。液状前駆体30は、容器31に貯蔵され、第1の温度に維持される。ヘリウム(He)などの不活性ガスを、ライン32で液状前駆体30に導入する。液状前駆体30は、ライン34を通して容器31から排出され、ポンプ36を経由してライン38へと流れ込む。ライン32による不活性ガスの導入とポンプ36との間の液状前駆体30の第1の流量は、ライン38において設定され、スタンダード立方センチメートル(sccm)の単位で表すことができる。

【0057】液状前駆体30は前駆体気化器40に流れ込み、そこで前駆体は気化される。気化した、もしくは揮発性の前駆体は、まだ純粋なCu(hfac)TMVSであり、この時点で第1の圧力を有する。第1の圧力はTorr(T)もしくはミリTorr(mT)の単位で表すことができる。ヘリウムなどの不活性ガスは、気化した前駆体に導入される。不活性ガスはライン42において第2の流量を有する。不活性ガスが気化した前駆体に混合された後、前駆体と不活性ガスとの混合物はライン43において第2の圧力を有する。

【0058】液状の水分は、ライン44によりこのシステムに流れ込み、第2のポンプ46を通過して、ライン48に流れ込む。液状の水分は第3の流量を有し、第3の流量はsccmで表すことができる。液状の水分は、気化器50に流れ込み、そこで水蒸気となり、ライン43において第2の圧力によって表される、不活性ガスと気化した前駆体との混合物と混合される。水蒸気は第3の圧力を有し、第3の圧力はライン52において第2の圧力と合わせてチャンバ圧となる。

【0059】前述したように、チャンバ圧に対する水蒸気分圧の比率は分圧と称される。本発明を実施するために必要とされる水蒸気分圧は、総チャンバ圧に対する水

蒸気圧の比率として示すことができる。

【0060】このシステムの他のバリエーションにおいては、水蒸気はライン38もしくは43によって、システム中に取り入れることが可能である。あるいは、ライン42内の不活性ガスは、ライン43の代わりにライン38によってシステムに取り入れられる。

【0061】分圧は、気化した前駆体圧力に対する水蒸気圧の比率で表すこともできる。したがって、ICの選択された表面に銅を蒸着するための揮発性銅前駆体混合物は、前駆体蒸気圧すなわち第1の圧力を有する、揮発性Cu(hfac)TMVS前駆体として記載される。揮発性銅前駆体蒸気圧は、ライン52におけるチャンバ圧に寄与する。前駆体混合物は、水蒸気圧が前駆体の気圧の概して0.5~5%の範囲にあるように、ライン52内で揮発性Cu(hfac)TMVSと混合された、水蒸気圧すなわち第3の圧力を有する水蒸気をも包含する。Cu(hfac)TMVSに水蒸気を添加することにより、銅の蒸着率および蒸着した銅の電導性が高められる。

【0062】気化したCu(hfac)TMVS、不活性ガス、および水蒸気の前駆体混合物は、環境チャンバ54に導入される。特に、銅前駆体混合物は、チャンバ54内でシャワーヘッド56によって散布される。また、チャンバ54内には、ウエハチャック58が設置されており、ウエハチャック58上に、銅を受け取る表面62を有するIC60が設けられている。シャワーヘッド56と銅を受け取る表面62との間隔は、参照符号64で表される。チャンバ54はウォール66を備える。

【0063】ライン52内の銅前駆体混合物は、気化した銅前駆体および水蒸気に加えて、不活性キャリアガスを包含し、ライン42における不活性キャリアガスの圧力は、気化器40を経たCu(hfac)TMVS前駆体の蒸気圧(第1の圧力)の概して50~100%の範囲にある。ライン42からのキャリアガスは、ライン52内の銅前駆体混合物と銅を受け取る表面62との相互作用の速度を制御することを補助する。

【0064】図4は、図1のフロー図をより詳細に説明した図であり、選択されたIC表面上にCVDにより銅を蒸着させる方法の工程を示す。図4に示すフロー図は、図3に示す前駆体混合装置と組み合わせるとより良く理解できる。

【0065】ステップ80において、銅を受け取る表面62をIC60の選択された領域に設ける。IC60は、ウォールで囲まれた環境チャンバ54内部のウエハチャック58上に備え付けられ、環境チャンバはライン52内でチャンバ圧を有する。チャンバ54は、液体を気化してガスにするための気化器40および50、並びにウエハチャック58上に備え付けられたIC60にガスを導入するためのシャワーヘッド56をも含む。

【0066】ステップ82において、ライン38によ

て、第1の温度および第1の流量を有する液状Cu(hfac)TMVS前駆体30を、前駆体気化器40に流し込む。

【0067】ステップ84において、ステップ82によって前駆体気化器40内に流れ込んだ液状前駆体30を、第2の温度で気化し、ライン52におけるチャンバ圧に寄与する第1の圧力で、揮発性前駆体を供給する。

【0068】ステップ86において、ライン42により不活性ガスを第2の流量で流し込み、不活性ガスをライン43内の気化した前駆体へ導入し、揮発性前駆体圧力と不活性ガス圧力との組合せである第2の圧力を提供する。第2の圧力は、ライン52内のチャンバ圧に実質的に等しい。不活性ガスはキャリアガスとして作用し、チャンバ54への揮発性前駆体の流入を補助する。

【0069】ステップ88において、ライン44により、第3の流量で液状の水分を水分気化器50に流し込む。

【0070】ステップ90において、ステップ88によって水気化器50内に存在する水を第3の温度で気化し、ライン52のチャンバ圧に寄与するために、水蒸気を第3の圧力でチャンバ54に供給する。

【0071】ステップ88および90並びに図3は、水分の送達のための液体ポンプ気化システムを示している。バブラーシステム(a bubbler system)、ヴェイパープリングシステム(a vapor pulling system)、および液体フロー制御気化システム(a liquid flow control vaporizer system)は、当該分野で周知の、水の送達のための代替手段である。

【0072】ステップ92において、第3の圧力が、チャンバ圧の概して0.3~3%の間となるように調整する。

【0073】ステップ94において、銅を受け取る表面62が設けられたチャック58を加熱する。その結果、各銅を受け取る表面62は第4の温度を有する。

【0074】ステップ96において、チャンバウォールが第5の温度を有するように、チャンバウォール66を加熱する。

【0075】ステップ98において、ステップ82からこれまでの工程を継続しながら、ステップ82からこれまでのステップに呼応して、各銅を受け取る表面62上に銅を蒸着させる。

【0076】ステップ100は、生成物である銅を受け取る表面に蒸着された銅を提供する。銅前駆体への水分の添加によって、銅の蒸着率および蒸着した銅の導電性が高まった。

【0077】ライン38における第1の流量は、概して0.8~20 sccmの範囲にある。第1の圧力、すなわち気化した前駆体の圧力は、概して250~1600 mTの範囲にある。

【0078】第2の流量、すなわち気化した前駆体に混

合される不活性ガスの流量は、概して50~2000 sccmの範囲にある。第2の圧力、すなわち気化した前駆体と不活性ガスとの圧力の合計は、概して500~2000 mTの範囲にある。第2の流量は実質的にチャンバ圧と同じである。それにより、チャンバ圧は、概して500~2000 mTの範囲にある。

【0079】第3の流量、すなわちライン44内の液状の水分の流量は、概して1~10 sccmの範囲にある。第3の圧力、すなわち水蒸気の圧力は、概して2.5~60 mTの範囲にある。

【0080】第1の温度、すなわち液状前駆体30の温度は、概して15~40℃の範囲にある。第2の温度（前駆体が気化される温度）、第3の温度（水が気化される温度）、および第5の温度（チャンバウォール66の温度）は、概して40~80℃の範囲にある。第4の温度、すなわち銅が蒸着されるそれぞれの銅を受け取る表面62の温度は、概して160~250℃の範囲にある。

【0081】シャワーヘッド56と、チャック58上に設けられたIC表面62との間隔64は、概して10~20 mmの範囲にある。

【0082】図5および図6は、銅を受け取る表面を、Cu(hfac)TMVSおよび水蒸気からなる銅前駆体混合物に曝すことにより、集積回路上に被着された銅導体インターフェースの形成工程を示す。

【0083】図5は、銅を受け取る表面110を有する集積回路112を示す。銅を受け取る表面110は銅前駆体混合物に曝される。前駆体混合物は参照符号114で表される。これによって、銅を受け取る表面110は、環境チャンバ内（図示せず）で、同時に水蒸気と揮発性Cu(hfac)TMVSとに曝される。水蒸気圧は、概して前駆体圧力の0.5~5%の範囲にある。

【0084】図6は、銅を受け取る表面110上の銅層116を示す。銅層116は、銅前駆体混合物114を用いて、銅を受け取る表面110上に蒸着されている。銅を受け取る表面110上の銅層116の蒸着率、および銅層116の導電性は、上述した量の水分のCu(hfac)TMVSへの添加によって向上する。

【0085】ICの選択された表面に銅を蒸着するために、Cu(hfac)TMVSを用いることは周知である。概して、純粋なCu(hfac)TMVSを用いて蒸着された銅の抵抗率は良好であり、銅の抵抗率の物理的限界である $1.7 \mu\Omega\text{cm}$ に近い。しかし、純粋なCu(hfac)TMVSは安定ではない。純粋なCu(hfac)TMVSは、前駆体が潜在的に劣化し始めるまで、室温で数時間しか貯蔵できない。また、純粋なCu(hfac)TMVSを用いて蒸着された銅の蒸着率は、製造工程にとって実用できるものではない。

【0086】銅前駆体のある特性を改善するために、Cu(hfac)TMVSに添加物を加えることは、新し

いことではない。水、水蒸気、もしくはHhfac二水化物の添加でさえも、新しいことではない。Cu(hfac)TMVSへの水分の添加は、前駆体の蒸着率を改善するための手段として、周知である。

【0087】"Chemical vapor deposition of copper from Cu^I precursors in the presence of water vapor"と題された論文において、Gelatosらは2843頁で、1 Torr (T)までという比較的大きい水蒸気圧に対応する抵抗率を開示している。さらに、著者らは「抵抗率は、低い水蒸気圧(P_{water}: 0.4 Torr未満)の影響を受けることなく、 $2.370.1 \mu\Omega\text{cm}$ に等しい」と開示している。"Chemical Additives For Improved Copper CVD Processing Using (HFAC)Cu(TMVS)"と題された論文において、Hochbergらは83頁で、Cu(hfac)TMVSに対して比較的高いパーセンテージの水蒸気を用いることを開示している。この文献の著者らは、約 $2 \mu\Omega\text{cm}$ の抵抗率の測定結果を示しているが、結果のプロットを示していない。Jainらもまた、"Chemical Vapor Deposition of Copper from(hfac)Cu(L=VMTS and 2-Butyne) in the Presence of Water, Methanol and Dimethyl Ether"において、前駆体の流量に対して比較的高い流量の水蒸気、および $2 \mu\Omega\text{cm}$ 以上の抵抗率を開示している。

【0088】このような従来の研究により、水分は接着性および蒸着率を改善することが示されているが、これは抵抗率を犠牲にしたものであった。本発明は、抵抗率を損ねないような水分の量を提供している。本発明の方法は、銅前駆体に対して著しく低い割合の水分を用いることによって、上記従来技術の結果と異なる結果が得られる。本発明は、より少量の水を用いることにより、銅の物理的限界である、 $1.7 \mu\Omega\text{cm}$ に近い抵抗率を実現することができる。

【0089】本発明の他の実施形態として、混合物を生成するために、液状の水分は液体の状態でCu(hfac)TMVSに添加される。その場合でも、同様な組成物を気体状態で混合する場合と同じように、高い導電性を有する銅膜が形成できるという利点を得ることができる。さらに他の実施形態として、水分はHhfac2H₂Oという液体状態でCu(hfac)TMVSに添加される。本発明に基づく様々な実施形態は、当業者にとって考えられ得る。

【0090】

【発明の効果】本発明によると、次のような効果が得られる。銅前駆体に著しく低い割合の水分を添加することによって、Cuの蒸着率の向上および蒸着したCu膜の抵抗率の低下が図れる。本発明によると、銅の物理的限界である、 $1.7 \mu\Omega\text{cm}$ に近い抵抗率を持った銅膜を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ICの選択された表面上に、CVD銅を形成す

る方法の工程を示すフロー図である。

【図2】(a)は、IC表面上に蒸着した銅の抵抗率と水蒸気の分圧との間の関係を示す図である。(b)は、銅の蒸着率と水蒸気の分圧との間の関係を示す図である。

【図3】ICの選択された表面に銅を蒸着するための、揮発性銅前駆体混合物を形成する方法の工程図である。

【図4】図1のフロー図をより詳細に説明する図であり、選択されたIC表面上にCVDによって銅を蒸着させる方法の工程図である。

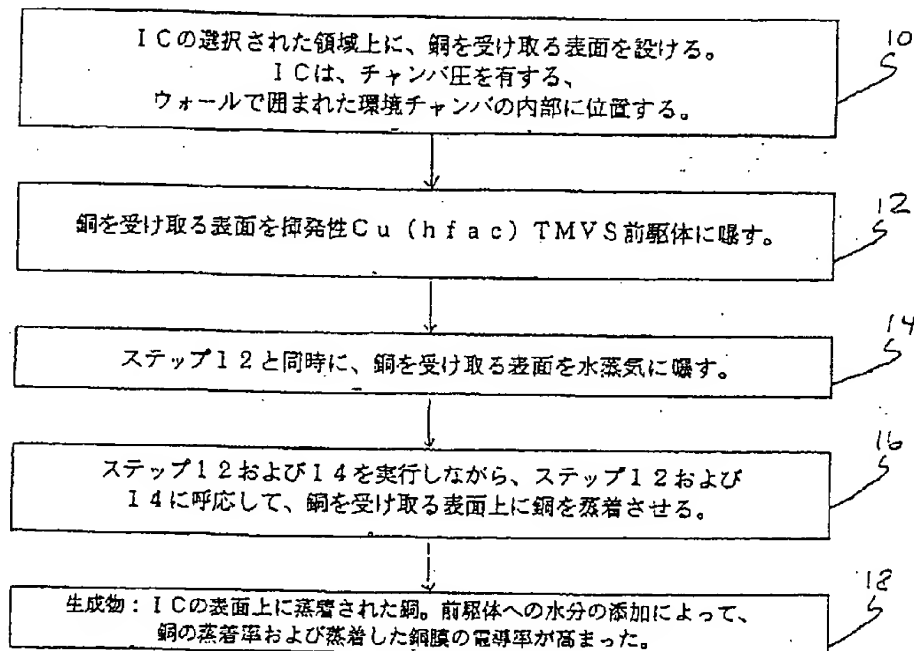
【図5】銅を受け取る表面を、Cu(hfac)TMVSおよび水蒸気からなる銅前駆体混合物に曝すことにより、集積回路上に被着された銅導体インターフェースの形成工程を示す。

【図6】銅を受け取る表面を、Cu(hfac)TMVSおよび水蒸気からなる銅前駆体混合物に曝すことにより、集積回路上に被着された銅導体インターフェースの形成工程を示す。

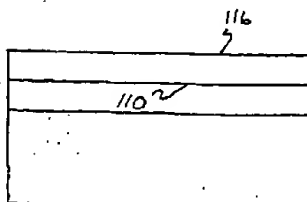
【符号の説明】

- 30 液状前駆体
- 31 容器
- 32、34、38、42、43、44、48、52
ライン
- 36 ポンプ
- 40 前駆体気化器
- 46 第2のポンプ
- 50 水分気化器
- 54 環境チャンバ
- 56 シャワーヘッド
- 58 ウエハチャック
- 60、112 IC
- 62、110 銅を受け取る表面
- 64 間隔
- 66 ウォール
- 114 前駆体混合物
- 116 銅層

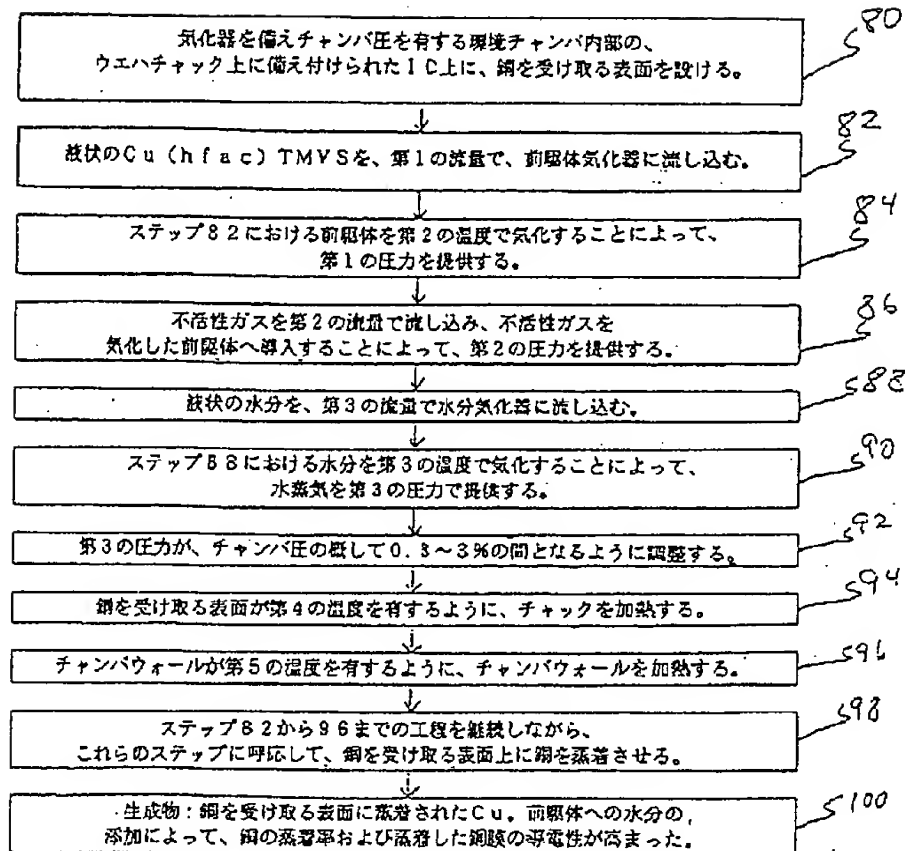
【図1】



【図6】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01L 21/60

識別記号

301

FI

H01L 21/60

301F

(72)発明者 トウエ ヌエン

アメリカ合衆国 ワシントン 98683, バ
ンクーバー, エスイー 171エスティー
ブレイス 1603

(72)発明者 千崎 佳秀

アメリカ合衆国 ワシントン 98683,
バンクーバー, ナンバーエヌ133, エ
スイー 29ティーエイチ ストリート
16506

(72)発明者 小林 正人

アメリカ合衆国 ワシントン 98683,
バンクーバー, ナンバージェイ1, エ
スイー 19ティーエイチ ストリート
13314

(72)発明者 ローレンス ジョエル チャレンスキー

アメリカ合衆国 ワシントン 98682,
バンクーバー, エヌイー 227ティーエ
イチ アベニュー 8115

(72)発明者 シェン テン スー

アメリカ合衆国 ワシントン 98607,
カマス, エヌダブリュー トロート コ
ート 2215